

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-184553

(43)Date of publication of application : 16.07.1996

(51)Int.Cl. G01N 21/33  
G01N 21/35

(21)Application number : 07-258032

(71)Applicant : SANTA BARBARA RES CENTER

(22)Date of filing : 04.10.1995

(72)Inventor : JACK MICHAEL D

(30)Priority

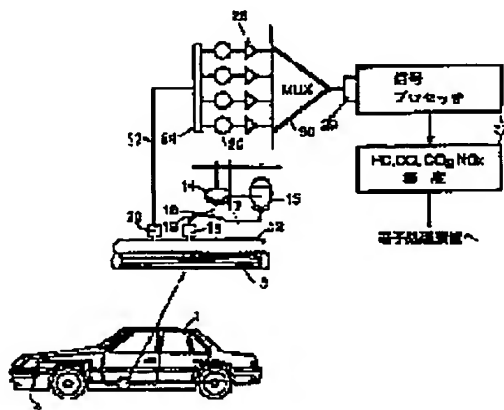
Priority number : 94 322447 Priority date : 04.10.1994 Priority country : US

## (54) CHEMICAL DETECTION SYSTEM OF OPTICAL BASE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a small-sized and strong multiple spectrum sensor system capable of sensing a chemical species in a fluid on the spot.

SOLUTION: A sampling means 12 sampling a fluid and having light input and output ports 18, 20, the light source connected to the light input port and forming electromagnetic radiation having a wavelength absorbed by one of predetermined chemical species and a monolithic sensor structure constituted of a plurality of radiation detectors are provided. The respective radiation detectors 26 are coupled with the light output port 20 of the sampling means 12 and respond to the wavelength band containing a wavelength absorbed by a chemical species in order to determine the electromagnetic radiation quantity in the wavelength band transmitted through the sampled part of the fluid. The outputs of the radiation detectors 26 are further processed by a signal processor 32. An input filter 24 is provided in the radiation detectors 26 and the radiation detectors 26 are accumulated on a substrate along with an amplifier 28 or the like.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.10.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.09.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-184553

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 21/33

21/35

Z

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-258032

(22) 出願日 平成7年(1995)10月4日

(31) 優先権主張番号 3 2 2 4 4 7

(32) 優先日 1994年10月4日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390039136

サンタ・バーバラ・リサーチ・センター  
SANTA BARBARA RESEARCH CENTER  
アメリカ合衆国、カリフォルニア州  
93117、ゴレタ、コロマー・ドライブ 75

(72) 発明者 マイケル・ディー・ジャック

アメリカ合衆国、カリフォルニア州  
93117、ゴレタ、ストー・キャニオン・ロード 5767

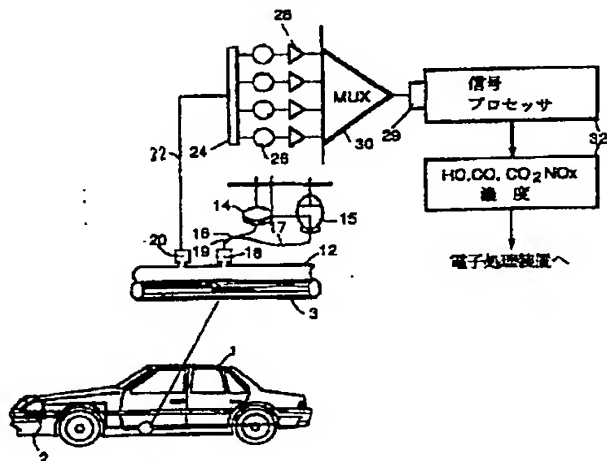
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 光学ベースの化学検出システム

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、流体中の化学種を現場において感知することのできる小型で頑丈な多重スペクトルセンサシステムを提供することを目的とする。

【解決手段】 流体を採取し、光入出力ポート18、20を有するサンプリング手段12と、その光入力ポートに結合されて予め定められた化学種の1つにより吸収される波長の電磁放射を生成する光源と、複数の放射検出器から構成されるモノリシックセンサ構造とを備えており、各放射検出器26はそれぞれサンプリング手段12の光出力ポート20に入力が結合され、流体のサンプルされた部分を通して伝送される波長帯域内の電磁放射量を決定するために化学種により吸収される波長を含んだ波長帯域にตอบสนองすることを特徴とする。放射検出器の出力は信号プロセッサ32によりさらに処理される。放射検出器26には入力フィルタ24が設けられ、また放射検出器26は増幅器28等と共に基体を集積されている。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 流体中の 1 以上の異なった化学種を感知する多重スペクトルセンサシステムにおいて、流体の少なくとも 1 部をサンプリングし、光入力ポートと光出力ポートとを有するサンプリング手段と、前記サンプリング手段の前記光入力ポートに結合する出力を有し、予め定められた化学種の 1 つにより吸収される波長の電磁放射を生成する光源と、複数の放射線検出手段から構成されるモノリシックセンサ構造とを具備しており、各放射線検出手段はそれぞれ前記サンプリング手段の前記光出力ポートに結合された入力を受け、流体のサンプルされた部分を通して伝送される波長帯域内の電磁放射量を決定するために予め定められた少なくとも 1 つの化学種により吸収される波長を含んでいる波長帯域にตอบสนองするセンサシステム。

**【請求項 2】** 予め定められた 1 つの化学種の濃度を決定する前記複数の放射線検出手段の出力に結合されている入力を受け、プロセッサ手段をさらに具備している請求項 1 記載のセンサシステム。

**【請求項 3】** 個々の前記放射線検出手段は波長帯域内の波長を通過するための入力フィルタを有する放射線検出装置を具備している請求項 1 記載のセンサシステム。

**【請求項 4】** 個々の前記放射線検出手段は基体表面内または表面に製造される放射線検出装置を具備し、さらに複数の増幅器回路を具備し、個々の増幅器回路は前記 1 つの放射線検出装置の出力に結合する入力を受け、前記複数の増幅器回路は前記基体内またはその表面上に製造される請求項 1 記載のセンサシステム。

**【請求項 5】** 個々の前記放射線検出手段は波長帯域内の波長を通過または選択的に吸収する入力フィルタをさらに具備し、前記入力フィルタは前記放射線検出装置の放射線受信表面上に配置された多重層フィルタである請求項 1 記載のセンサシステム。

**【請求項 6】** 個々の前記放射線検出手段は基体表面内または表面上で製造されたサーモパイル放射線検出装置を具備している請求項 1 記載のセンサシステム。

**【請求項 7】** 前記光源は、紫外線スペクトル帯域、可視スペクトル帯域、赤外線スペクトル帯域、遠赤外線スペクトル帯域から構成されるグループから選択された少なくとも 1 つのスペクトル帯域内の波長を有する電磁放射を発生する請求項 1 記載のセンサシステム。

**【請求項 8】** 前記出力ポートを通過する電磁放射を拡散するための前記出力ポートに結合された手段をさらに具備し、前記サンプリング手段は、予め定められた 1 つの化学種により吸収される波長の電磁放射に対して実質上透過である少なくとも 1 つの窓を有するサンプリングセルを具備している請求項 1 記載のセンサシステム。

**【請求項 9】** 前記窓上の前記流体成分の堆積を防止および／または除去する手段をさらに具備している請求項

8 記載のセンサシステム。

**【請求項 10】** 前記センサシステムは自動車により放出されるガスを分析するために自動車内に設置されている請求項 1 記載のセンサシステム。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は主要または微量化合物の検出と、温度または化学腐食状態で適用可能なガスまたは液体形態の化学検出用センサに関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 本来のスペクトルグラフまたはスペクトロスコープシステムによるガスまたは液体化学流構造の正確な測定はいくつかの問題を提起する。例えば、使用されるスペクトルグラフシステムが車内に搭載される場合、スペクトルグラフシステムは頑丈であり、広範囲の温度の変動を受けさらに周期的に非常に大きい振動を受ける厳しい状況で動作する能力がなければならない。また好ましくは、スペクトルグラフシステムは正確で反復的な結果を与えながら小型で廉価であるべきであり、含まれている可動部品が最少であり、高速で実時間方法で動作し、設置と維持と動作が簡単でなければならない。

**【0003】** ガスまたは液体流の組成を測定するためのこれらの通常の方法は通常フーリエ変換赤外線 (FTIR) スペクトロスコープ、非分散赤外線 (NDIR) スペクトロスコープ、ダイオードアレイまたは走査分散スペクトロスコープ (SDS) として分類されることができ。

**【0004】** FTIR システムは種々のガスまたは液体の量を定めることができる一般目的のシステムである。しかしながら、FTIR システムは典型的にサンプル流内の分子種の濃度に関する実時間 (即ち 1 秒以内) の情報を与える能力をもたない可動光学部品を含んでいる。これは第 1 に干渉写真を得るのに要する時間と干渉写真を分子種濃度に変換するのに要する時間のためである。通常、FTIR システムはかさばり、高価で温度に対して敏感であり、実際の状態では最適条件とは言えない状況で本来のガスまたは液体の分析装置として使用される。

**【0005】** NDIR 測定システムは 2 つの異なる光路に沿った放射線の吸収を比較することにより静止自動車からの排気ガスのサンプリングに使用されている。第 1 の基準通路は例えば空気を含んでおり、第 2 のサンプル通路は測定を目的とする CO または CO<sub>2</sub> 等の特定のガスを含んだガスセルを具備している。代りの方法はガスセルの代りにフィルタを利用してもよい。どちらの方法でも通常の NDIR システムは少なくとも 2 つの別々の光路を与える必要があるためにかさばり、高価であり、温度に対して敏感であり、実際の状態では最適条件とは言えない状況でガスまたは液体の分析装置として使

用される。

【0006】SDSシステムは分散スペクトルの測定およびその後の走査のための機構と共に格子等の光学素子を利用する。通常のシステムは並列-直列多重化によって使用されるフォトダイオードアレイまたは機械的に変換された光電子増倍管を含んでいることが知られている。通常、SDSシステムは振動に敏感であり、集積および読取り素子とスペクトルを分散する光学素子との正確な整列を必要とする。

【0007】“Optical Sensing Apparatus For Remotely Measuring Exhaust Gas Composition of Moving Motor Vehicles”の名称の1993年10月9日出願の米国特許第08/119,788号明細書には、移動または静止自動車の排気ガス中の幾つかの汚染物質の相対濃度を測定するIRベースシステムが開示されている。このシステムは一酸化炭素、二酸化炭素、炭化水素を含む排気ガスの組成成分のスペクトル吸収ピークに対応して異なった波長に感度がある複数の近接して隔てられた光検出器を使用している。このシステムは通常、道路際で使用することを目的とされ、自動車に搭載される部品としては使用されない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】それ故、本発明の目的は、ガスまたは液体流の分子種の相対的濃度を決定する現場で使用できるスペクトル分析装置を提供することであり、スペクトル分析装置は頑丈で廉価で物理的体積が小さい。

【0009】本発明の別の目的は、ガスまたは液体流中の分子種の相対的濃度を決定するモノリシックスペクトロスコープシステムを提供することであり、モノリシック構造は通常の光学ベースの化学種測定システムで固有の温度変化、振動、整列の正確性に対する感度を克服または軽減する。

【0010】

【課題を解決するための手段】前述および他の問題は克服され、本発明の目的はガスまたは液体流の構造/汚染物質濃度を採取してその量を定める頑丈で光学ベースのセンサシステムにより達成される。本発明の1実施例では、センサシステムは内燃機関エンジンを有する自動車に搭載された放出ガス分析装置として使用され、(i)電磁放射源と、(ii)問題の放出ガスを集収し、厳しい環境(即ち、腐食環境、高密度の微粒子、極度の振動等)に耐える能力があり、センササンプリングセルと放射線源との間に“明瞭な”光路を維持するサンプリングセルとを含んでいる。本発明のセンサシステムはさらに(iii)問題の1以上の化学種により吸収または放射された電磁放射を選択的に検出するモノリシック構造の固体センサを含んでおり、これは放射線源により与えられる照射レベルの時間的および空間的変化を補償し、測定濃度に関連するアナログまたはデジタルフォーマットの

いずれか一方で電気信号出力を提供する。

【0011】センサは複数の高感度の電磁放射線検出器(例えば0.1マイクロメートル乃至1000マイクロメートルのスペクトル範囲に応答する検出器)と、付着された誘電性の多重層の薄膜を利用するスペクトルフィルタと、多重層の薄膜を利用する波長選択的“暗色の”吸収層と、増幅、多重化、アナログデジタル(A/D)変換、信号処理、入力/出力(I/O)を含む種々の機能を行う低雑音電子装置とを組合わせて具備している。

【0012】センサシステムは放射源と、サンプリングセルと、高温と腐食環境に耐えるように選択されたセンサとの間に光学インターフェイスを有する。この光学インターフェイスは自由空間光学系、光ファイバのどちらか一方、または自由空間光学系と光ファイバとを組合わせて利用する。

【0013】本発明のセンサシステムの特徴は項文で、モジュール式で製造可能な設計を与えるモノリシック構造である。これは種々のガスまたは液体混合物中の汚染物質組成またはその濃度の廉価な監視装置としてセンサシステムを使用するのに適している。

【0014】本発明のセンサシステムは広い温度にわたって動作し、腐食ガスの存在に対して耐久性があり、廉価で、自動車用(例えば搭載された放出ガス監視装置用)、環境用(例えば、空気または水質監視)、産業用(例えば煙突、フェンスラインまたは処理制御監視)を含む広範囲の応用における使用に適応性があるがそれらに限定されない。

【0015】本発明のセンサシステムは前述のNDIR測定システムとやや類似した物理的原理を使用するが、有効にこれらの機能をモノリシック方法で全体的に実行し、従って均一な動作温度と、小さな寸法と、多数の化学種の測定を行う能力と、特定の応用に対する潜在性と廉価の製造を確実にする。

【0016】本発明の方法の応用は、現場における処理制御、処理における根拠的な微量の化合物検出、有毒廃棄区域の査定、大気または地上監視、産業排気ガス監視即ち現場における煙突監視、内燃エンジン排気センサ、閉ループ空調用の湿気センサ、ハイブリッド自動車燃料再生装置および排気監視、電気自動車によるバッテリーからの有毒ガス放出監視を含むが、これらに限定されない。

【0017】

【発明の実施の形態】図1は自動車放出ガス監視用に使用されるときの本発明のスペクトルグラフセンサシステムの1実施例の概略図である。この実施例では、センサシステム10は自動車1により運搬され、実時間で排気汚染物質の量的測定を行う。サンプリングセル12は自動車の触媒コンバータ2と排気管3との間の中間温度位置に位置されている。IR透過容器を有するハロゲンランプ等の広帯域幅の光源14は、検出と計量を所望する化学種

によって吸収される波長帯域内で放射を生成するために使用される。放射は(図4のように)自由空間を経て、または図1の実施例では光ファイバ16を経てサンプリグセル12の光入力ポート18に結合される。入力ポート18は適切な集束光学系を含んでいてもよい。排気管3から得られる排気ガスのサンプルを通過した後、放射線は出力ポート20でサンプリグセル12から抽出される。抽出された放射線は高温光ファイバ22またはファイバ束に導かれ、帯域通過フィルタ24と高感度検出器26から構成されているモノリシックセンサ構造に送られる。基準(REF)チャンネルを除く各検出器/フィルタ対は、検出が所望される1つの化学種のスペクトル吸収特性に対応する予め定められた波長範囲に应答する。各検出器/フィルタ対は検出器に入射する放射線を、排気ガス流中の関連する化学種(即ち主成分または汚染物質)の量に関連する大きさの電圧に変換する。各検出器26からの電圧は増幅器28、A/D変換器29、マルチプレクサ30、および信号プロセッサ32に供給され、この信号プロセッサ32で信号は汚染物質即ち、揮発性炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の濃度に変換される。NOまたはNO<sub>2</sub>等の他の汚染物質は付加的なフィルタ24と検出器26の対の使用により測定されることができる。信号プロセッサ32の出力は自動車1の通常の電子処理装置(ECU)に供給される。ECUは図1では示されておらず、この動作方法は本発明の一部ではない。

【0018】図2は帯域通過フィルタ24と、関連する検出器26と、増幅器28と、マルチプレクサ30と、A/D変換器29と、信号調整装置と、図1の信号プロセッサ32とを具備する本発明のモノリシック集積センサ40を示している。

【0019】図示の実施例ではモノリシックセンサ40は4つの別々の検出器とフィルタの対を含んでおり、1つは基準(REF)波長、1つはCO、1つは炭化水素、1つはCO<sub>2</sub>用である。各フィルタ24は関連する検出器26の放射線受信表面上に配置され、この検出器は平坦なシリコン等の基体42の表面上またはその中に配置される。光ファイバ22の終端部は図1のサンプリグセル12を通過する放射線を出し、好ましくは出力放射を空間的に拡散する拡散器22aを含み、従って4つの全てのフィルタ/検出器対は均一に照射される。概略図で示されている増幅器28はシリコン基体42に集積される。増幅器28の出力は多重化され、デジタルに変換され、信号プロセッサ32に送られる。信号プロセッサ32の出力は問題の化学種の決定された濃度を表し、ECUへビット直列フォーマットで送られる。この技術は必要なI/Oを3つの信号ライン(パワー、地上およびビット連続信号)に減少させる。

【0020】マルチプレクサ30は好ましくは増幅器信号を交互に出力するために反復的にクロックされる。例え

ば、完全なマルチプレクササイクルの発生は1秒より少なく、各増幅器28の出力は0.2秒間A/Dの入力に与えられる。この場合、信号プロセッサ32はマルチプレクサクロックの現在の位相に感知し、従って与えられるスペクトルチャンネル出力を感知する。その代りに、信号プロセッサ32は技術で良く知られている方法でマルチプレクサ入力選択信号ラインの使用によりマルチプレクサ30の動作を直接制御することができる。

【0021】本発明のある実施例では、後述するように濃度計算を行うため信号プロセッサ32の代りにECUを修正することが望ましい場合もあることを認めるべきである。この場合、A/Dコンバータの出力は直列にされ直接ECUに送られてもよい。

【0022】図2の実施例は図3で示されているように通常の、即ちT05パッケージまたは容器40aを使用してパッケージされるように適合されている。センサ40、特に基体42はヘッダ41に取付けられ、複数のI/O導線または端子43にワイヤボンド結合される。容器40aの上部表面は開口を有し、この開口には集束レンズ44とビーム積分装置または拡散装置46から構成される光入力構造が取付けられている。図2の光ファイバと共に使用されるならば、光入力構造は適切な光ファイバ終端部を含んでいる。

【0023】図4で示されている本発明の別の実施例では、自由空間を経てサンプリグセル50の光入力ポート52に光源14の光を結合する。セル50の光出力ポート54は光ファイバ束56の入力端部に結合される。光ファイバ束56の出力端部は図3で示されているT05センサ装置の入力に結合されている。光源14には照準ミラー58と集束レンズ60が設けられており、光ファイバ束56の入力端部を照射する前にサンプリグセル50の内部の空間を横切る焦点を結ばれた広帯域光ビームを与える。

【0024】サンプリグセル50内に存在する自動車の排気ガスは広帯域光源14から出力される異なった帯域波長を選択的に吸収する。特定の吸収帯域は排気ガス内に存在する化学種の関数であり、所定の帯域内の吸収量は排気ガス内の関連する吸収化学種の濃度の関数である。部分的に吸収された放射線は光ファイバ束56を経てセンサ40のフィルタ/検出器対(24,26)に結合され、ここで選択された1つの波長帯域内の吸収量が測定される。

【0025】本発明のセンサシステムは種々の波長、したがって異なった化学種に適合するように構成されることができる。例えば、図2で示されている実施例は赤外線領域(例えば約1マイクロメートル乃至約15マイクロメートルの範囲内)で4つのフィルタ/検出器対を使用し、または短い波長(例えば紫外線(UV)および可視波長)またはより長い波長で感度がある検出器/フィルタ対を組合わせて使用することができる。例えば、化学種NOはそれがIR、UVまたはVLWIR波長帯域で感知されることができる吸収ピークを示す。

【0026】図1を再度参照すると、TR（光源14）とUV（光源15および関連するファイバ17）等の2つの異なる波長帯域内で放射を出力する光源を与えることは本発明の技術的範囲内に含まれる。図1では共通のファイバまたはファイバ束19を通過するため別々のUVとIR源は光回折光学系および／または反射光学系を通じて結合される。この場合、NOの濃度を決定するためにUV放射を使用し、IR放射は問題とする他の化学種および基準チャンネルに使用されることが望ましい。

【0027】例えば、図5で示されているセンサ構造60のモノリシックな実施例は化学的に特定のフィルタ／検出器の組合わせを照射するため単一のファイバ22またはファイバ束56を利用する。この実施例では3つの中間波（3乃至5マイクロメートル）とIR応答フィルタ／検出器対（CO、HC、CO<sub>2</sub>）と1つのUV応答フィルタ／検出器対（NO<sub>x</sub>用）が存在する。

【0028】本発明の種々の実施例により利用されるスペクトル範囲は、UV（約0.4マイクロメートルより下）、可視（約0.4乃至0.8マイクロメートル）、短い波長のIR（SWIR）（約0.8乃至3マイクロメートル）、中間波長IR（MWIR）（約3乃至8マイクロメートル）、長波長IR（LWIR）（約8乃至12マイクロメートル）、非常に長い波長IR（VLWIR）（約12乃至20マイクロメートル）、超長波長IR（FIR）（約20乃至1000マイクロメートル）を含むが、これらに限定されない。

【0029】さらに、本発明によると、サンプリングセル12には透明な窓部に放射ガス成分の堆積を防止する機構と、窓から放射ガス成分の堆積物を除去する機構のどちらか一方またはその両者が設けられている。

【0030】特に、図6は原寸ではないが本発明のサンプリングセル70を示している簡単化された断面図であり、凹部の窓部分72a、72bと、窓部分が排気ガスの放射微粒子と接触しないように遮蔽する保護空気流を与えるバッフル74a、74bとを有する。サンプリングセル70のこの実施例の目的は、排気ガス流中の適量の重い微粒子密度が存在しても、センサシステムを含んでいる推定100、000マイルの自動車の寿命にわたって明白な光路を提供し維持することである。バッフル74a、74bと空気入口76a、76bと、空気出口78a、78bと組合わせて凹部の窓部分72a、72bは制御された空気流即ち“ベルヌーイ”層を提供し、IR透明窓の表面に炭素が付着しないように保護する。

【0031】図7はサンプリングセル80、特に自己洗浄IR透明窓82を有するサンプリングセルのさらに別の実施例を示した概略図である。この実施例では窓82は薄膜抵抗器84のような薄膜ヒーターを含んでおり、これは窓82に堆積する（主に）炭素の付着物の約600℃の点火温度を越える温度に窓82を加熱するように周期的に付勢される。これは基準検出器24d（図1）の照射レベルの

明白な減少によってトリガーされる再生処理である。感知増幅器88が、基準検出器24dの出力が基準電圧（V<sub>ref</sub>）により設定された予め定められたレベルより下に低下したことを検出したとき、高電流がパワー増幅器86により生成される。パワー増幅器86の出力は半波整流ダイオード90を経て薄膜抵抗器84に供給され、従って窓82を炭素が付着する600℃の点火温度をよりも高温に加熱する。十分な量の炭素付着物が焼却されたとき、基準検出器24dの出力はV<sub>ref</sub>に設定されたしきい値よりも上昇し、従ってパワー増幅器86をオフに切替える。

【0032】基準検出器出力がV<sub>ref</sub>に設定されたしきい値よりも増加した後、設定された期間（例えば10秒）付勢された薄膜抵抗器84を維持するようにある程度のヒステリシスを提供することが望ましい。これは炭素付着物の主要な部分が燃焼することを確実にし、従って基準検出器24dの出力から決定されるように窓82のIR透過が基準電圧V<sub>ref</sub>に設定されたレベルに非常に近接して動作する状況を防止する。

【0033】図8のaは部分的に透明にした方法で本発明の実施例を示しており、窓は省略され、サンプリングセル81は複数の対向する開口または孔81a、81bを具備している。この実施例では光源14からの光は孔81a、81bと排気流とを通過してモノリシック検出器構造および関連する電子装置に導かれる。

【0034】図8のbはサンプリングセル83が光源と検出器構造とを包囲し、従ってサンプリングセル内に窓を設ける必要のない実施例を示している。図8のaとbは両者とも窓上に付着物の成長することを防止したり付着物を除去する必要性を除いている。

【0035】排気サンプリングセルについての示されていない実施例では、フィルタが排気ガス流から炭素粒子を捕えるために使用されることができる。この実施例ではフィルタは捕捉された炭素粒子の発火点まで周期的に加熱される。

【0036】別の実施例では、バタフライバルブ等のプログラム可能なサンプリングバルブが排気ガス流の周期的サンプリングを可能にし、従ってサンプリングセルが直接排気ガス流に接続される総時間量を減少する。

【0037】本発明のこれらのうちのある実施例では、IRに透明な窓は特に炭素粒子の接着度を最小にするように選択された材料層で被覆されてもよい。1つの適切なIR透明被覆材料はダイヤモンドの薄層である。別の適切な被覆材料はフッ化マグネシウムである。選択されたポリマーが光源14、15により生成された波長範囲で実質上透明である限り、種々の高温ポリマーを使用することも本発明の技術的範囲内である。

【0038】さらに、ある実施例は水蒸気と比較的大きな炭化水素粒子を排気ガス流から凝縮するように冷却トラップを使用することができる。

【0039】本発明の排気ガスサンプリングセルは幾つ



かの前述の実施例による特徴を使用してもよいことを理解すべきである。例えばサンプリングセルは図7の加熱された窓と組合わせて図6の制御された窓浄化空気流および、入力サンプル排気ガス流に接続された冷却トラップを含むことができる。

【0040】さらに開示されたサンプリングセルにおける全ての種々の実施例の適切な寸法は長さが約10cmで、直径はその長さに匹敵する。

【0041】図9はフィルタ/検出器対出力の増幅、多重化、A/D変換用の低雑音電子装置の1実施例を示した概略図である。基準チャンネルを含んだ各化学種応答チャンネルは関連する低雑音増幅器28a乃至28dを有する。4つのチャンネルは選択的にマルチプレクサ30を通じてA/D変換器33に供給される。A/D変換器33のデジタル出力は自動車のECUに供給される前に直列にされるか、又はそれがモノリシックセンサ構造の基体上で他の電子装置と集積されるならば信号プロセッサ32に並列に供給されてもよい。

【0042】本発明の好ましい実施例では、A/D変換器33は高温バイポーラ技術で構成された連続近似A/D装置として設けられている。低雑音集積チョップ安定増幅器は好ましくはドリフトを減少し、必要な帯域幅と動作温度にわたって高利得および低雑音を得るMOS部品を用いて増幅器28a乃至28dを構成するために使用される。結果として、モノリシックセンサ構造は一般的なBIMOS集積回路製造技術を使用する。信号プロセッサ32もまたセンサ構造に集積されるならば、小さいパワーしか必要としないためにはMOS回路の使用が好ましいが、MOSまたはバイポーラ技術のいずれかがその製造に使用されることができる。

【0043】適切な増幅器の帯域幅は典型的に10Hzよりも小さい。これらの集積された部品に対する典型的な性能の詳細を示すと、-50℃乃至125℃の動作温度範囲と、1μVよりも小さい入力参照雑音と、0.3μV/Cよりも小さいオフセット電圧ドリフトと、1pA/Cよりも小さいオフセット電流ドリフトを有する。これらのパラメータは低雑音検出器の増幅と製造の実施で一貫している。

【0044】検出器26は好ましくは高検出性（感度）材料から構成され、図2、5で示されているように関連する電子装置を有する共通の基体42（62）上に製造されることが好ましい。適切な例としては冷却された光導電性のHgCdTeまたはInSb検出器、またはボロメータ、サーモパイル、ピロ電気装置、Pb塩検出器に基づくような非冷却の検出器を含んでいるが、これらに限定されない。光電池検出器も使用されることができる。

【0045】本発明の好ましい実施例では、各検出器26a乃至26e（図1および5）は“Integrated Thermopile Sensor-for Automotive, Spectroscopic and Imaging Applications, and Method of Fabricating Same”の

名称の米国特許明細書に記載された方法に応じて構成されたサーモパイル検出器である。

【0046】サーモパイルは直列に接続されている複数の熱電対から構成されている。それぞれの熱電対は2つの異なる金属間の結合部を横切る温度勾配から生じる既知のトムソン（Thomson）およびペルティエ（Peltier）起電力の生成に依存する。トムソンおよびペルティエ効果の組合わせは熱電対で使用されるゼーベック（Seebeck）起電力を発生する。

【0047】通常、サーモパイル放射線受信機は放射線受信機（例えば黒体）と良好な熱接触を行うが放射線受信機から電気的に絶縁されている第1の組の接点（熱接点）を有する。第2の組の接点（冷接点）は放射線を受けず低温である支持体に取り付けられている。入射放射線は放射線受信機の温度を上昇し、吸収されたエネルギーに比例する電圧出力をサーモパイルから生じさせる。即ち、サーモパイル出力電圧は温度差に比例し、それ故受信された総放射エネルギーに比例する。

【0048】熱分離用のポリマーを利用するすぐれたシリコンベースの前部照射熱（IR）検出器26およびその製造過程が図10のa乃至gで示されている。処理はBIMOS処理を使用してシリコン基体100中にシリコン回路101を製造することから開始する。これらの回路は、関連した増幅器28と、マルチプレクサ30と、信号プロセッサ32等の他の支持電子装置を含んでいる。穴または凹部100aは基体100へエッチングされる。凹部100aは100マイクロメートルの深さを有し、側面の長さも100マイクロメートルである。次に、シリコン酸化物の薄層が基体および凹部100aの表面上に成長される。図10のcでは酸化物で被覆された凹部102はスピンド法で付着したポリイミド等の低熱伝導ポリマー104で充填され、図10のdでは構造は適切な湿式またはドライエッチングで平坦化されている。このステップはポリマー104で充填された酸化物被覆凹部100aを残し、酸化物被覆102が基体100表面の上部で露出されている。図10のeでは適切なマスクが施され、Bi、Au、Sb金属（それぞれ106, 108, 110）が酸化物被覆（冷接点）とポリマー充填凹部（熱接点）上に付着される。図10のfではマスクが施され、溝がポリマー104を通して付着金属の間でエッチングされており、従ってさらにポリマー104の熱伝導を減少している。単一層または多重層の“暗色”被覆またはフィルム105は（薄膜付着および描写により）完全なサーモパイル検出器に与えられ、従って所定の帯域内で選択的に電磁放射を吸収する。暗色フィルム105を形成する1つの適切な材料系はこれに限定されないがTi/ZnSeである。図10のgは完全な検出器24の平面図である。

【0049】次に、帯域通過フィルタ24は例えば硫化亜鉛（ZnS）の多重層を有する多重層誘電積層体として検出器26上に付着される。多重層フィルタ24は検出され



る所望の範囲の波長帯域に対応した通過帯域特性を有する。所望の範囲の波長は検出器26により検出される化学種の選択された吸収ピークに対応する波長範囲である。多重層光フィルタを特定し製造する技術はよく知られている技術である。

【0050】例えば、NOスペクトルチャンネルは5.26マイクロメートルを中心とする通過帯域のフィルタ24を有し、CO<sub>2</sub>スペクトルチャンネルは4.2マイクロメートルを中心とする通過帯域のフィルタ24を有し、COスペクトルチャンネルは4.6マイクロメートルを中心とする通過帯域のフィルタ24を有し、HCスペクトルチャンネルは3.3マイクロメートルを中心とする通過帯域のフィルタ24を有し、基準(REF)チャンネルは3.8マイクロメートルを中心とする通過帯域のフィルタを有する。全ての前述した波長は非常に狭い(0.5%)のNOチャンネルを除いて例えば±3%の関連許容度を有する。UVベースのNO<sub>x</sub>チャンネルでは関連するフィルタは例えば227ナノメートルを中心とする通過帯域を有する。

【0051】一般に、基準(REF)スペクトルチャンネルは放射ガスが強く放射源の放射を吸収しない領域で与えられ、IR光源14の出力における変動により生じる変化と、排気ガス流中の障害となる粒子と、検出器24に到達する照射量を減少する他の要素(例えばサンプリングセルのIR透明窓上で成長する炭素等)から他のスペクトルチャンネルを補償するために使用される。REFスペクトルチャンネルは従って測定される分子種(CO、HC、CO<sub>2</sub>、NO)から独立しているベースライン出力を与えるように動作する。REFスペクトルチャンネル出力は例えば分割によって他の分子種のスペクトルチャンネルを標準化するために使用される。

【0052】本発明者による“IR-Based Nitric Oxide Sensor Having Water Vapor Compensation”の名称の別出願の米国特許明細書に記載されているように、水蒸気吸収を補償するNOチャンネルを使用することも本発明の技術的範囲内である。この場合、H<sub>2</sub>Oスペクトルチャンネルも設けられ、H<sub>2</sub>Oチャンネルは例えば5.02マイクロメートルを中心とする通過帯域のフィルタを有する。H<sub>2</sub>Oチャンネルの出力は信号プロセッサ32により水蒸気から生じる吸収のためにNOチャンネルを補償し補正するために使用される。

【0053】各検出器26の寸法例は、約1×1ミリメートルであるが本発明はこれに限定されない。これらの寸法はフィルタ24に適合し高い信号対雑音比を達成するのに十分な大きさである。センサ構造、特に検出器26とフィルタ24の一体的設計はセンサが等温で動作することを確実にし、従って温度差から生じる不正確を減少する。必要ならば検出器26の温度は適切な温度制御装置により調整されることができる。

【0054】排気ガスは空気注入により触媒コンバータ

に希薄されるので、COのような主要な燃焼成分に関して汚染濃度を較正し標準化することが好ましい。

【0055】関連する検出器26により感知されるとき、光の各波長の透過度の関数としてのCO<sub>2</sub>、CO、HCの濃度は前述の文献(“ANALYTICAL APPROACH-IR Long-Path Photometry: A remote Sensing Tool for Automotive Emissions”, Analytical Chemistry, 1989年、61、617 A)で記載されている方法と類似した方法で計算されることができる。この文献で説明されているように赤外線ビームは自動車の排気ガス中を通過してビームを二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)チャンネルと一酸化炭素(CO)チャンネルに分割するビームスプリッタを含んだセンサユニットに伝送される。

【0056】この発明では、サンプリングセルに含まれた排気ガスを通る放射線の伝送は図11で示されている非線形方法により成分濃度によって変化する。

【0057】CO<sub>2</sub>とCOの図示された曲線が203ミリメートルの吸収通路にわたって実験的に得られ、基準の目的で使用されることができる。図示していないが類似の曲線がHCにも存在する。CO対CO<sub>2</sub>の比率が曲線“A”の勾配(図12)として示され、これは例えばサンプリング間隔で得られる個々のデータサンプルの線形回帰分析により計算されることができる。

【0058】本発明のセンサシステム10により直接感知されるパラメータは成分の濃度と通路長との積である。%による成分濃度は燃焼処理の化学量論的な化学的関連性を使用して実施の使用において十分な正確性で計算されることができる。本発明を実施するこのような計算の好ましい例を以下後述する。

【0059】10cmの公称の吸収通路長における成分濃度は図11で示されている曲線を使用して計算される。較正は最初にCO、HC、CO<sub>2</sub>の既知の濃度の標準的な光源ガスを用いて工場で行われる。必要ならば標準的なガス源を用いて直接サンプルガスをサンプリングセル12に注入することによって、初期的な工場較正がこの分野で更新されることができる。

【0060】標準的な源ガスはサンプリングセル12内で光ビームに解放され、透過度T<sub>CO</sub>、T<sub>HC</sub>、T<sub>CO2</sub>が測定される。ガスに含まれているCOの濃度・通路長積は測定された透過度T<sub>CO</sub>から決定されることができる。濃度・通路長積の測定はビーム中に放出される既知の(空気等)希薄量の較正ガスの異なった混合物を使用して反復的に決定される。

【0061】COの濃度・通路長積の各測定では、HCとCO<sub>2</sub>の濃度・通路長積はCOの測定された濃度・通路長と既知のHC/COの比に基づいて決定され、標準的なガス源の既知のCO<sub>2</sub>/COは希釈比により減少される。

【0062】T<sub>HC</sub>とT<sub>CO2</sub>の測定された透過度と、HCおよびCO<sub>2</sub>に対して決定された濃度・通路長積から、

透過度と通路長・積（図 11 で示されているように）との関係は HC と CO<sub>2</sub> に対して迅速に決定されることができる。

【0063】 サンプリングセル 12 内に存在する排気ガスサンプル中の CO/CO<sub>2</sub> と HC/CO<sub>2</sub> の測定では、透過度 T<sub>CO</sub>、T<sub>HC</sub>、T<sub>CO2</sub> は直接測定され、CO と CO<sub>2</sub> と HC に対する濃度・通路長積は前述の較正から生じる図 11 で示された関係から決定される。CO と HC と CO<sub>2</sub> の絶対濃度は以下の式を使用して計算される。

【0064】  $\%CO_2 = 4.2 / (2.79 + 2 S_{CO} - 0.37 S_{HC})$  ;

$\%CO = \%CO_2 \times S_{CO}$  ;

$\%HC = \%CO_2 \times S_{HC}$  ;

これらは ECU へ出力される。

【0065】  $\%CO_2$  の導出は 1.8 の炭素対水素比を有する“公称燃料”を用いる燃焼処理における化学量論の化学的均衡に基づく。

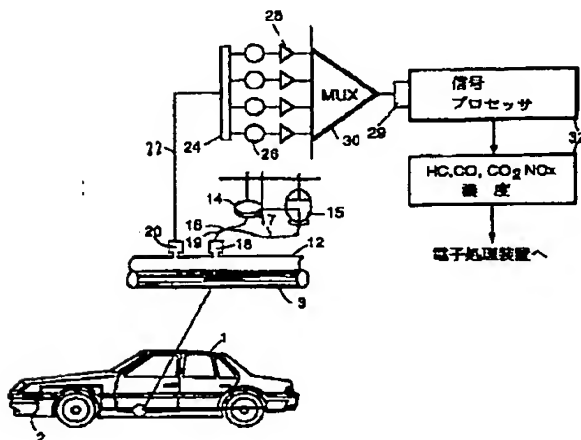
【0066】 本発明を特に好ましい実施例に関して説明したが、形態と細部の変化が本発明の技術的範囲を逸脱することなく当業者により行われることが理解されよう。

【0067】 例えば、高度に集積したモノリシックセンサの実施例ではフィルタ 24 を検出器 26 上で付着されるように説明したが、透過性の基体上にフィルタを別々に製造し、直後に結合またはそうでなければフィルタを各検出器に結合することも本発明の技術的範囲内である。このような方法で、ほぼ 4 個より多くの、または少ないスペクトルチャンネルを使用することができ、特に前述した以外の化学種が検出され、濃度の量を測定することができる。

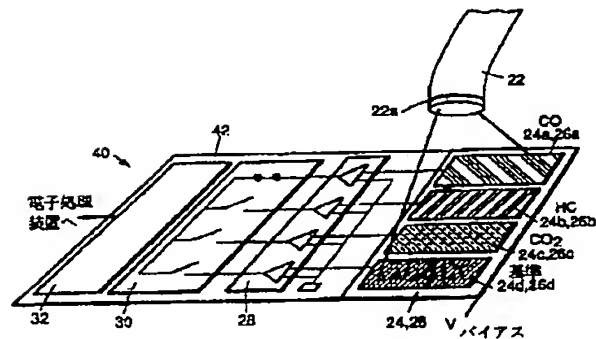
【0068】 このように前述した本発明の種々の実施例は本発明の実施範囲を限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】



【図 2】



【図 1】 自動車放出ガス監視用に使用される本発明のセンサシステムの 1 実施例の概略図。

【図 2】 ガスまたは液体組成を決定するための本発明によるモノリシック集積センサの斜視図および部分的ブロック図。

【図 3】 ビーム積分装置と、検出器と、関連する回路を全て通常の T O 5 パッケージに含んでいるセンサの原寸ではない簡単化された断面図。

【図 4】 光源と、排気サンプルセルと、センサとを示したセンサシステムのさらに別の実施例の原寸ではない簡単化された断面図。

【図 5】 電磁スペクトルの広い分離した領域（MW I R および UV）のスペクトル吸収を利用する本発明によるモノリシック集積センサの斜視図および部分的ブロック図。

【図 6】 採取した排気ガス流中の微粒子から窓を遮蔽するため凹部の窓部と保護空気流を有する本発明のサンプリングセルを示した原寸ではない簡単化された断面図。

【図 7】 本発明における自己洗浄 I R 透明窓の概略図。

【図 8】 窓として間隙を利用するサンプリングセルと、サンプリングセル内に位置する光源および検出器の概略図。

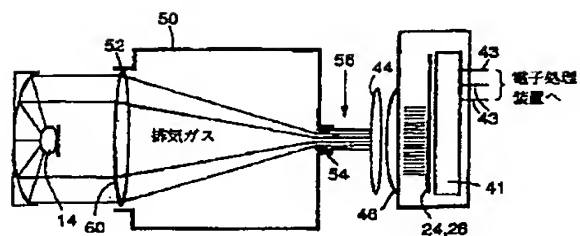
【図 9】 増幅、多重化、A/D 変換用の低雑音電子装置の概略図。

【図 10】 通常集積回路製造処理と両立可能な充填ボリマーサーモパイル検出器の製造方法の過程における原寸ではない断面図および完成したサーモパイル検出器の平面図。

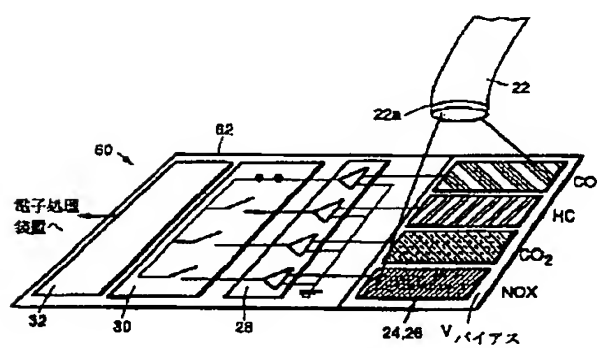
【図 11】 光の透過と排気ガスの組成との関係を示したグラフ。

【図 12】 一酸化炭素濃度と二酸化炭素濃度の関係を示したグラフ。

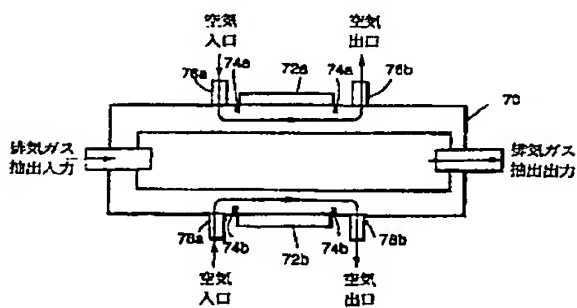
【図 4】



【図 5】

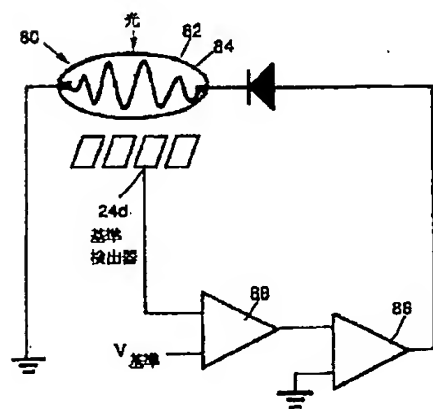


【図 6】

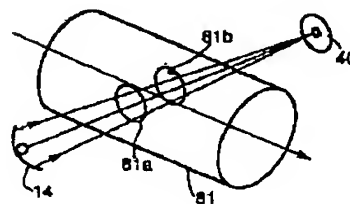


【图 8】

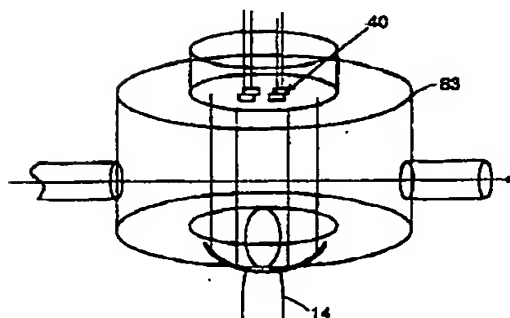
【图 7】



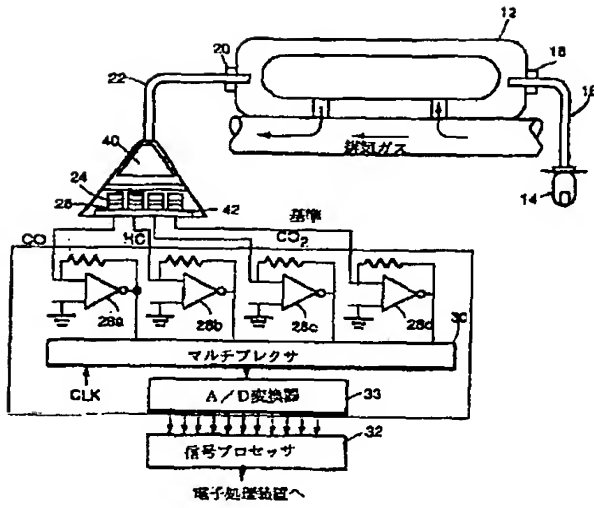
(a)



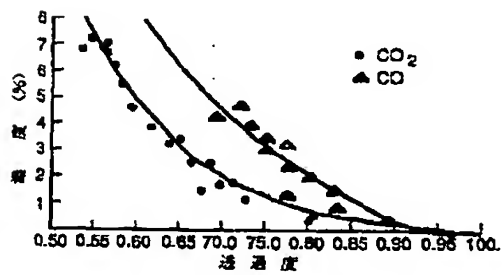
(b)



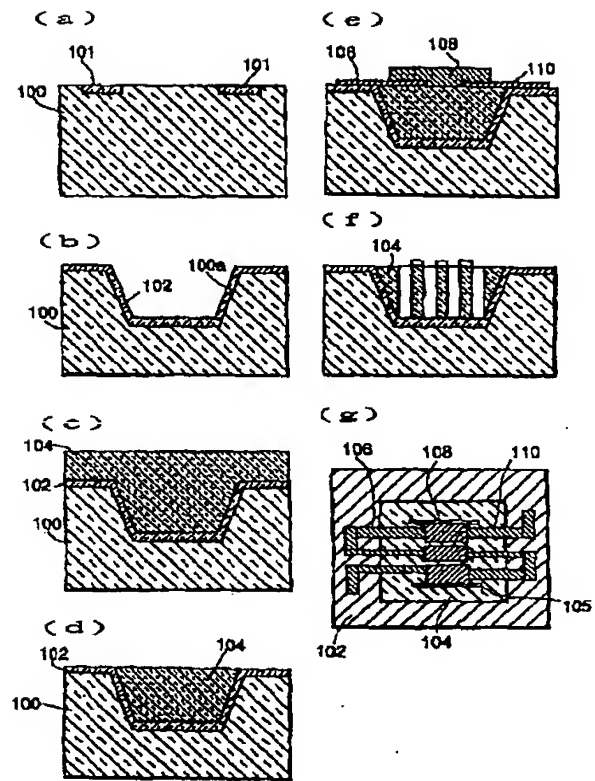
【図9】



【図11】



【図10】



【図12】

